

09/890774

PCT/JP00/00562

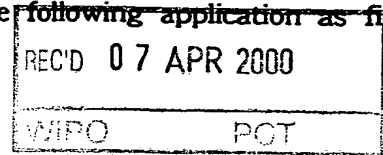
日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

02.02.00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.



出願年月日
Date of Application:

1999年 2月 5日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第029138号

出願人
Applicant(s):

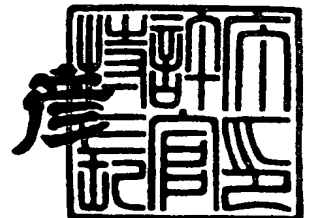
株式会社ジャパリエナジー

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 3月24日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3014013

【書類名】 特許願

【整理番号】 KD101222A2

【提出日】 平成11年 2月 5日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 33/00
H01L 21/22

【発明の名称】 光電変換機能素子の製造方法

【請求項の数】 17

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式会社ジャパンエナジー内

【氏名】 花房 幹夫

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式会社ジャパンエナジー内

【氏名】 佐藤 賢次

【特許出願人】

【識別番号】 000231109

【氏名又は名称】 株式会社ジャパンエナジー

【代理人】

【識別番号】 100090033

【弁理士】

【氏名又は名称】 荒船 博司

【電話番号】 03-3269-2611

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 027188

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9106536
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光電変換機能素子の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

周期表第 12 (2B) 族元素及び第 16 (6B) 族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、当該基板とは異なる導電型を示す拡散源を基板表面に配置し、当該拡散源に熱処理を施して、熱拡散により p n 接合を形成する方法において、

上記基板表面に配置した拡散源は、拡散プロセス中に基板表面から拡散源により形成される基板とは異なる導電型を示す準位を補償する欠陥が形成されることを阻止し、または、基板表面の不純物をゲッタリングする物質で構成されることを特徴とする光電変換機能素子の製造方法。

【請求項 2】

上記拡散源の導電型は、上記基板の導電型が p 型の場合には n 型であり、上記基板の導電型が n 型の場合には p 型であることを特徴とする請求項 1 記載の光電変換機能素子の製造方法。

【請求項 3】

上記基板とは異なる導電型を示す準位を補償する欠陥は、空孔、または、当該空孔を含む欠陥であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の光電変換機能素子の製造方法。

【請求項 4】

上記基板表面に配置した拡散源は、拡散プロセス温度において拡散源と不純物の結合した化合物のギブスの自由エネルギーが、上記基板の構成元素と不純物の結合した化合物のギブスの自由エネルギーより小さい物質で構成されることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 の何れかに記載の光電変換機能素子の製造方法。

【請求項 5】

上記基板表面に配置した拡散源は、拡散プロセス温度において拡散源と不純物の結合した化合物のギブスの自由エネルギーが、上記基板の構成元素と不純物の結合した化合物のギブスの自由エネルギーより小さい元素を含む物質で構成されることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 の何れかに記載の光電変換機能素子の

製造方法。

【請求項 6】

上記拡散源は、Al, Ga, Inまたは、それらを含む混合物であることを特徴とする請求項 1 から請求項 5 の何れかに記載の光電変換機能素子の製造方法。

【請求項 7】

上記拡散源は、Cl, Br, Iまたは、それらを含む混合物であることを特徴とする請求項 1 から請求項 5 の何れかに記載の光電変換機能素子の製造方法。

【請求項 8】

上記拡散源に含まれる不純物をゲッタリングする元素は、上記基板とは異なる導電型を示す元素よりも基板中の拡散速度が遅い元素であることを特徴とする請求項 1 から請求項 7 の何れかに記載の光電変換機能素子の製造方法。

【請求項 9】

上記不純物は、O, Li, Ag, Cu, Auの少なくとも一つであることを特徴とする請求項 1 から請求項 8 の何れかに記載の光電変換機能素子の製造方法。

【請求項 10】

上記拡散源に含まれる元素は、B, Si, Cの少なくとも一つであることを特徴とする請求項 8 または請求項 9 に記載の光電変換機能素子の製造方法。

【請求項 11】

上記拡散源は、スパッタリング法、抵抗加熱法、エレクトロンビーム法の何れかの方法で真空中で基板表面に蒸着されることを特徴とする請求項 1 から請求項 10 の何れかに記載の光電変換機能素子の製造方法。

【請求項 12】

上記拡散の熱処理温度は、300℃～700℃であることを特徴とする請求項 1 から請求項 11 の何れかに記載の光電変換機能素子の製造方法。

【請求項 13】

上記熱処理を行う前の上記拡散源の厚さは、1,000～10,000Å、好ましくは1,500～5,000Åであることを特徴とする請求項 1 から請求項 12 の何れかに記載の光電変換機能素子の製造方法。

【請求項 14】

上記拡散源および拡散源の拡散層は、上記熱処理終了後に基板表面に所定の厚さで残留することを特徴とする請求項 1 3 に記載の光電変換機能素子の製造方法。

【請求項 1 5】

上記拡散源および拡散源の拡散層の残留する厚さは、100 Å 以上、好ましくは 300 Å 以上であることを特徴とする請求項 1 3 または請求項 1 4 に記載の光電変換機能素子の製造方法。

【請求項 1 6】

上記拡散源は Al または In であり、拡散時間が、拡散時間 Y と熱処理温度 T との関係を示す関係式 $Y = 2 \times 10^4 \exp(-0.018T)$ で特定される時間よりも長くなる条件で熱処理されることを特徴とする請求項 1 2 から請求項 1 5 の何れかに記載の光電変換機能素子の製造方法。

【請求項 1 7】

上記基板は、ZnTe であることを特徴とする請求項 1 から請求項 1 6 の何れかに記載の光電変換機能素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、LED（発光ダイオード）やLD（半導体レーザ）等の光電変換機能素子の製造方法に適用して有用な技術に関する。

【0002】

【従来の技術】

周期表第 1 2（2 B）族元素及び第 1 6（6 B）族元素からなる化合物半導体（以下、II-VI 族化合物半導体という。）は、CdTe を除き、一般に p 型、n 型の伝導型の自由な制御が困難であるため、これらの材料を用いて実用化された光電変換機能素子およびその製造方法は極めて限定されたものとなっている。

【0003】

例えば ZnSe 系の材料を用いて、光電変換機能素子としての発光ダイオード（LED）を作製する方法においては、GaAs 基板上に分子線エピタキシャル

成長法により何層ものZnSe系の混晶薄膜を形成し、その後にpn接合型のダイオードを作製するようになっている。

【0004】

この時、ZnSe系材料は、熱平衡状態ではp型半導体の制御が困難であるため、ラジカル粒子ビーム源とよばれる特殊な装置を用いて、熱平衡状態ではないエピタキシャル成長法を適用して形成していた。

【0005】

このZnSe系の材料を用いたLEDとしては、例えば480nmの青色LEDが試作されている。また、CdZnSe-ZnSeの量子井戸構造で青色LD（レーザダイオード）の作成が報告され、青色系デバイスとして注目されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記ZnSe材料系以外では、II-VI族化合物半導体を用いた光電変換機能素子およびその製造方法は未だ実用化されるに至っていない。

【0007】

即ち、II-VI族化合物半導体を用いた光電変換機能素子の製造方法においては、II-VI族化合物半導体の導電型の制御が困難であるという物性に阻まれて、材料系が限定されてしまうという問題があった。

【0008】

また、導電型の制御を可能にするためにはエピタキシャル成長方法と、さらに、高度な特殊技術を必要とするため、生産性が低く、製造コストも嵩むという難点を抱えていた。

【0009】

本発明は、上述のような問題を解決すべくなされたものであり、周期表第12（2B）族元素及び第16（6B）族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、熱拡散によりpn接合を形成することにより光電変換機能素子を安定して製造できる方法を提供することを主な目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明に係る光電変換機能素子の製造方法は、周期表第 12 (2B) 族元素及び第 16 (6B) 族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、当該基板とは異なる導電型を示す拡散源を基板表面に配置し、当該拡散源に熱処理を施して、熱拡散により p n 接合を形成する方法において、上記基板表面に配置した拡散源は、拡散プロセス中に基板表面から拡散源により形成される基板とは異なる導電型を示す準位を補償する欠陥が形成されることを阻止し、または、基板表面の不純物をゲッタリングする物質で構成されるようにしたものである。

【0011】

これによれば、上記基板表面に配置した拡散源が、拡散プロセス中に基板表面から拡散源により形成される基板とは異なる導電型を示す準位を補償する欠陥が形成されることを阻止し、または、基板表面の不純物をゲッタリングする効果を有するため、結晶表面の純度を上げることができ、自己補償効果を抑制して II-VI 族化合物半導体の導電型の制御性を向上させることができる。

【0012】

以下に、本発明者等が、本発明に到るまでの考察内容及び研究経過について概説する。

【0013】

II-VI 族化合物半導体の導電型の制御が困難である理由として、一般的に次のような理由が挙げられていた。

(1) 所望の導電型を確保するために、不純物を半導体内に添加すると、それに伴い新たな欠陥が結晶中に導入される自己補償効果が発生する。

(2) 結晶中の残留不純物が多く存在するため導電型の制御ができない。

(3) 所望の導電型を得るための不純物の結晶中への溶解込み量が小さいため導電型の制御ができない。

【0014】

そして、上記の自己補償効果を起こす欠陥は、結晶中の空孔、または、空孔と不純物の複合体であるといわれている。

【0015】

そのため、自己補償効果を低減させるためには、空孔の生成を抑えることが重要であると考えられる。

【0016】

そこで、本発明者等は、拡散により不純物を結晶中に導入する場合に、拡散工程で空孔の生成を抑えることができるならば自己補償効果を抑制し、導電型を制御することが可能になると推論した。

【0017】

そして、この推論に基づいた研究の結果、II-VI族化合物半導体基板上に基板の導電型とは異なる導電型を形成する不純物を含む薄膜を配置することで、拡散工程中に表面から揮発性の高い基板の構成元素が抜け空孔が形成されるのを阻止できるとの成果を得た。

【0018】

また、残留不純物の影響については、拡散工程中に不純物を拡散するとともに拡散源に含まれる元素と不純物の化合物が基板の構成元素と不純物の化合物より拡散温度において安定であれば、結晶表面から不純物を取り除く効果が考えられ、結晶表面の純度を上げる効果があることも分かった。

【0019】

そして、上記研究の成果を踏まえて、p型のZnTe基板表面にn型の不純物と成り得るAlまたはInを真空中で蒸着することにより形成し、N₂雰囲気中で熱処理する実験を行った。

【0020】

その結果、蒸着されたAlまたはInは基板表面から揮発性の高いZnの蒸発を抑制し、空孔の発生を低減すると効果があることが分かった。

【0021】

また、AlまたはInは、ZnTe中で問題となる酸素等の不純物と安定な化合物を形成するため表面層の純度を上げることが期待できる。

【0022】

さらに、熱処理温度は、300℃から700℃までの範囲で行い、熱処理時間

は数分から十数時間の範囲で条件を変えて種々実験を重ねた。

【0023】

そして、基板の両面にオーミック電極を形成して光電変換機能素子としての発光ダイオードの試作に成功した。

【0024】

なお、試作した素子は整流特性を示し、発光を確認することができた。

【0025】

また、上記方法により p n 接合が形成されていることが、EBIC法 (Electron Beam Induced Current Method) により確認された。これにより、この方法がII-VI族化合物半導体の p n 接合形成に有効であることを実証することができた。

【0026】

また、拡散源として Al と In を用いた場合を比較した結果、Al を用いた場合の方が、In を用いた場合に比べ発光色がより緑色に近いことが分かった。

【0027】

さらにまた、In を用いた場合は、赤色の発光が混じることにも分かった。

この赤色の発光は、主に、酸素不純物に起因した発光であると考えられる。

即ち、結晶中に取り込まれた酸素は Te 格子位置に入り赤色で発光することが知られ、酸素は Zn と結合した形で結晶中に存在していると考えられる。

【0028】

ここで、Al や In は酸素との結合が強く、そのギブスの自由エネルギーはそれぞれアニール温度 600℃ 付近で -1690 kJ/mol 、 -635 kJ/mol と小さく、ZnO のギブスの自由エネルギー (-260 kJ/mol) に比べて安定である。

また、Al の酸化物が In の酸化物に比べて安定であるため、Al が酸素をゲッターリングする効果がより大きく、不純物に起因する発光がなかったと考えられる。

【0029】

同様な効果は酸化物の自由エネルギーが小さな C, Si, Bi 等でも予想され

る。

【 0 0 3 0 】

また、II-VI族化合物半導体中の長波長側に発光ピークを持つ不純物としては酸素の他に、Au, Ag, CuやLi等があげられる。

【 0 0 3 1 】

Au, Ag, CuはCl等のハロゲンとの化合物が、Znとの化合物より安定であるためハロゲンを含む薄膜を拡散源として用いることでこれらの不純物を拡散工程で基板より取り除くことが可能である。

【 0 0 3 2 】

また、拡散の温度範囲は、300℃から700℃で行ったが、低温域ではより均一な拡散が可能であり、300℃から430℃以下で行うことが好ましい。

【 0 0 3 3 】

また、拡散時間はAlとInそれぞれにおいて規定された時間以上であればよいが、拡散工程終了時に表面に拡散源が残っていない場合には、良好な電流、電圧特性が得られず、発光しない場合が多いことが判明した。

【 0 0 3 4 】

これは、拡散終了時に拡散源が十分な厚さで表面に残っていない場合、拡散源により低減されていた欠陥の発生が起こるためであると考えられる。

【 0 0 3 5 】

また、拡散源にゲッタリングされていた不純物が拡散して基板中に取り込まれるためであると考えられる。

【 0 0 3 6 】

従って、拡散終了時に拡散源が十分な厚さで残っていることが重要であることが分かった。

【 0 0 3 7 】

そして、上記の事項に基づいて本発明に係る光電変換機能素子の製造方法は完成されるに至ったものである。

なお、上記拡散源の導電型は、上記基板の導電型がp型の場合にはn型であり、上記基板の導電型がn型の場合にはp型であるようにすることができる。

【 0 0 3 8 】

また、上記基板とは異なる導電型を示す準位を補償する欠陥は、空孔、または、当該空孔を含む欠陥である場合を含む。

【 0 0 3 9 】

さらにまた、上記基板表面に配置した拡散源は、拡散プロセス温度において拡散源と不純物の結合した化合物のギブスの自由エネルギーが、上記基板の構成元素と不純物の結合した化合物のギブスの自由エネルギーより小さい物質で構成されるようにすることができる。

【 0 0 4 0 】

また、上記基板表面に配置した拡散源は、拡散プロセス温度において拡散源と不純物の結合した化合物のギブスの自由エネルギーが、上記基板の構成元素と不純物の結合した化合物のギブスの自由エネルギーより小さい元素を含む物質で構成されるようにしてもよい。

【 0 0 4 1 】

なお、上記拡散源は、Al, Ga, Inまたは、それらを含む混合物、あるいは、Cl, Br, Iまたは、それらを含む混合物とすることもできる。

【 0 0 4 2 】

また、上記拡散源に含まれる不純物をゲッタリングする元素は、上記基板とは異なる導電型を示す元素よりも基板中の拡散速度が遅い元素とするとよい。

【 0 0 4 3 】

なお、上記不純物は、O, Li, Ag, Cu, Auの少なくとも一つであるようにしたり、あるいは上記拡散源に含まれる元素は、B, Si, Cの少なくとも一つであるようにしてもよい。

【 0 0 4 4 】

また、上記拡散源は、スパッタリング法、抵抗加熱法、電子ビーム法の何れかの方法で真空中で基板表面に蒸着されるようにするとよい。

【 0 0 4 5 】

また、上記拡散の熱処理温度は、300℃～700℃とするとよい。

【 0 0 4 6 】

さらに、上記熱処理を行う前の上記拡散源の厚さは、1, 0 0 0 ~ 1 0, 0 0 0 Å、好ましくは1, 5 0 0 ~ 5, 0 0 0 Åであるようにするとよい。

【0 0 4 7】

また、上記拡散源および拡散源の拡散層は、上記熱処理終了後に基板表面に所定の厚さで残留するようにするとよい。

【0 0 4 8】

なお、上記拡散源および拡散源の拡散層の残留する厚さは、1 0 0 Å以上、好ましくは3 0 0 Å以上であるとよい。

【0 0 4 9】

また、上記拡散源はAlまたはInであり、拡散時間が、拡散時間Yと熱処理温度Tとの関係を示す関係式 $Y = 2 \times 10^4 \exp(-0.018T)$ で特定される時間よりも長くなる条件で熱処理されるようにするとよい。

【0 0 5 0】

なお、上記基板は、ZnTeとすることができる。

【0 0 5 1】

【発明の実施の形態】

本発明に係る光電変換機能素子の製造方法の実施形態を図および表を参照して説明する。

【0 0 5 2】

まず、具体的な実施形態を示す前に、本発明に係る光電変換機能素子の製造方法の概要を図1を参照して説明する。

【0 0 5 3】

基板1としては、例えばキャリア濃度 $3 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ のP（リン）をドーピングしたp型ZnTe単結晶基板を用いる。

【0 0 5 4】

ポリッシングされた基板1は、アセトンで脱脂した後に、超純水で洗浄し、その後、基板1は2%のBr-メタノール溶液で5分間エッチングし、超純水による洗浄を行った後に、真空蒸着装置に設置する。

【0 0 5 5】

蒸着装置は、 2×10^{-6} Torr以下の真空度まで真空排気し、拡散源 2 として例えば Al と Si を基板表面に 1, 000~10, 000 Å の厚さ、好ましくは 1, 500~5, 000 Å の厚さで蒸着させる（図 1（a）参照）。

【0056】

この拡散源 2 は、拡散プロセス中に基板表面から拡散源 2 により形成される基板 1 とは異なる導電型（基板 1 が p 型の場合は n 型、基板 1 が n 型の場合は p 型）を示す準位を補償する欠陥（空孔、または、当該空孔を含む欠陥）が形成されることを阻止する効果と、基板表面の不純物（例えば、O, Li, Ag, Cu, Au の少なくとも一つ）をゲッタリングする効果を持っている。

【0057】

なお、ここでは拡散源 2 は Al と Si から構成される場合を述べたがこれに限定されるものでなく、Al に代えて Ga, In または、それらを含む混合物としたり、Cl, Br, I または、それらを含む混合物としてもよい。

【0058】

また、上記 Si に代えて B（ホウ素）、C（炭素）を用いることもできる。

【0059】

また、上記基板 1 表面に配置した拡散源 2 は、拡散プロセス温度において拡散源と不純物の結合した化合物のギブスの自由エネルギー（ $G=F+pV$ ：熱力学特性関数）が、上記基板 1 の構成元素と不純物の結合した化合物のギブスの自由エネルギーより小さい物質、または、拡散プロセス温度において拡散源と不純物の結合した化合物のギブスの自由エネルギーが、上記基板 1 の構成元素と不純物の結合した化合物のギブスの自由エネルギーより小さい元素を含む物質であれば適用可能である。

【0060】

また、上記拡散源 2 に含まれる不純物をゲッタリングする元素は、上記基板 1 とは異なる導電型（基板 1 が p 型の場合は n 型、基板 1 が n 型の場合は p 型）を示す元素よりも基板中の拡散速度が遅い元素であることが必須の条件である。即ち、この条件が満たされないと、最終的に p n 接合を形成できないことが発明者等の実験により確かめられている。

【 0 0 6 1 】

また、拡散源 2 を堆積させる方法としては、スパッタリング法、抵抗加熱法、電子ビーム法などを適用することができる。

【 0 0 6 2 】

次いで、基板 1 は、真空装置から取り出され、例えば石英製の反応管を備え、真空排気可能な拡散炉の均熱帯域に配置される。

【 0 0 6 3 】

拡散炉内部は真空に排気された後、窒素ガスで置換される。この操作を数回繰り返した後、窒素ガスを流した状態で所定条件の熱処理が施される。

【 0 0 6 4 】

かかる熱処理の条件は、発明者等の実験の結果、最終的に形成された発光素子が発光する範囲で決定される。

【 0 0 6 5 】

即ち、図 2 に示す熱処理温度と拡散時間との関係を示すグラフにあるように、熱処理温度 300 ~ 700℃ の範囲で、拡散時間が、拡散時間 Y と熱処理温度 T との関係を示す関係式 $Y = 2 \times 10^4 \exp(-0.018T)$ で特定される時間よりも長くなる条件となるようにすると良好な結果を得ることができる。

【 0 0 6 6 】

この熱処理により、図 1 に示すように拡散源 2 としての Al, Si の層が相互に熱拡散して基板 1 上に Al 拡散層 3 と Si 拡散層 4 が順次形成されると共に、基板 1 と Al 拡散層 3 の間に p n 接合界面 5 が形成される。

【 0 0 6 7 】

ここで、発明者等の実験により、熱処理終了後において、上記拡散源 2 および拡散源の拡散層 (Al 拡散層 3, Si 拡散層 4) が所定の厚さ残留していることが、発光素子を形成する上で必須の条件であることが確認されている。

【 0 0 6 8 】

即ち、例えば上記例において、Al 拡散層 3 と Si 拡散層 4 の厚さの合計が 100 Å 以上、好ましくは 300 Å 以上あることが必須条件となる。従って、前出の図 2 に示す熱処理温度と拡散時間との関係は、上記のように上記拡散源 2 およ

び拡散源の拡散層の厚さの必須条件を満たすことが要求される。

【0069】

次いで、上記のようにして熱処理を施された基板1は、冷却後、取り出され、Si拡散層4がエッチング等によって除去される。

【0070】

その後、表面をレジストで保護した後、裏面に電極として金メッキを施して、光電変換機能素子としての発光ダイオードが作製される。

【0071】

以下により詳細な実施形態について説明する。

(第1の実施形態)

p型ZnTe基板表面にAl薄膜を真空蒸着し、その後、熱処理することでpn接合を形成する第1の実施形態に係る方法について説明する。

【0072】

キャリア濃度が $5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ であるp型ZnTe基板に抵抗加熱型真空蒸着装置でAlを4,000Å堆積したサンプルを約3mm角に切断した。

この切断したサンプルを表1に示す条件で、Rapid Thermal anneal炉を用いて熱処理した後、Alを蒸着した面と側面をレジストで被覆し、Alを蒸着した面と反対側の面に、無電解メッキ法で金電極を形成した。

【0073】

【表1】

熱処理条件とエレクトロルミネッセンス発光の関係

温度 (°C)	時間 (分) と発光の有無					
600	2	×	4	○	10	○
650	1	×	1.5	○	5	○
700	0.167 (10 秒)	×	0.5	○	1	○

○ ; 発光する × ; 発光しない

その後、ZnTe基板と金とのオーミックをとるために200℃で5分間、熱処理を施した。

【0074】

そして、このようにして作製された発光素子のエレクトロルミネッセンス発光は、定電位装置を用いて室温で発光するか否かを観察し、その結果を表1に示した。

【0075】

即ち、600℃の温度条件の場合、2分間の熱処理では発光せず、4分間と10分間の熱処理の場合には発光した。

【0076】

また、650℃の温度条件の場合、1分間の熱処理では発光せず、1.5分間と5分間の熱処理の場合には発光した。

【0077】

また、700℃の温度条件の場合、0.167分間（約10秒）の熱処理では発光せず、0.5分間と1分間の熱処理の場合には発光した。

【0078】

なお、発光した色は、緑色と黄色であり、面内で不均一に発光していた。

【0079】

また、I-V特性を測定したところ、整流特性を示すことが分かった。

【0080】

さらに、EBIC法によりn型層の厚さを測定したところ1~2μmであった。

（第2の実施形態）

p型ZnTe基板表面にAl薄膜を真空蒸着し、その後、熱処理することでpn接合を形成する第2の実施形態に係る方法について説明する。

【0081】

キャリア濃度が $5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ であるp型ZnTe基板にスパッタ蒸着装置

でA1を2,000Å堆積したサンプルを約3mm角に切断した。

【0082】

この切断したサンプルを表2に示す条件で拡散炉を用いて熱処理した後、A1を蒸着した面と側面をレジストで被覆し、A1を蒸着した面と反対側の面に無電解メッキ法で金電極を形成した。

【0083】

【表2】

熱処理条件とエレクトロルミネッセンス発光の関係

温度 (°C)	時間 (分) と発光の有無					
300	480	×	960	○	1440	○
400	60	○	150	○	480	○
500	15	×	30	○	60	○

○ ; 発光する × ; 発光しない

その後、ZnTe基板と金とのオーミックをとるために200℃で5分間、熱処理を施した。

【0084】

そして、このようにして作製された発光素子のエレクトロルミネッセンス発光は、定電位装置を用いて室温で発光するか否かを観察し、その結果は表2の通りであった。

【0085】

即ち、300℃の温度条件の場合、480分間の熱処理では発光せず、960分間と1440分間の熱処理の場合には発光した。

【0086】

また、400℃の温度条件の場合、60分間、150分間および480分間の何れの熱処理の場合にも発光した。

【0087】

また、500℃の温度条件の場合、15分間の熱処理では発光せず、30分間と60分間の熱処理の場合には発光した。

【0088】

なお、発光を示した場合には、順方向に電圧を徐々に上げていくと3.5V程度から発光し、その色は緑色と黄色であった。

【0089】

また、400℃で480分間、熱処理したものは、400℃で60分間の熱処理を施したものより、均一に発光していた。

【0090】

また、I-V特性を測定したところ、整流特性を示した。

(第3の実施形態)

p型ZnTe基板表面にIn薄膜を真空蒸着し、その後、熱処理することでp-n接合を形成する第3の実施形態に係る方法について説明する。

【0091】

キャリア濃度が $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ であるp型ZnTe基板に抵抗加熱型真空蒸着装置でInを2,500Å堆積したサンプルを約3mm角に切断した。

【0092】

この切断したサンプルを表3に示す条件で拡散炉を用いて熱処理した後、Inを蒸着した面と側面をレジストで被覆し、Inを蒸着した面と反対側の面に無電解メッキ法で金電極を形成した。

【0093】

【表 3】

熱処理条件とエレクトロルミネッセンス発光の関係

温度 (°C)	時間 (分) と発光の有無					
300	480	×	960	○	1440	○
400	60	×	150	○	480	○
500	15	×	30	○	60	○

○ ; 発光する × ; 発光しない

その後、ZnTe 基板と金とのオーミックをとるために 200℃ で 5 分熱処理した。

【0094】

このようにして作製された発光素子のエレクトロルミネッセンス発光は、定電位装置を用いて室温で発光するか否か観察し、その結果は表 3 の通りであった。

【0095】

即ち、300℃ の温度条件の場合、480 分間の熱処理では発光せず、960 分間と 1440 分間の熱処理の場合には発光した。

【0096】

また、400℃ の温度条件の場合、60 分間の熱処理では発光せず、150 分間と 480 分間の熱処理の場合には発光した。

【0097】

また、500℃ の温度条件の場合、15 分間の熱処理では発光せず、30 分間と 60 分間の熱処理の場合には発光した。

【0098】

なお、発光した色は黄色であった。

【0099】

また、I-V 特性を測定したところ、整流特性を示した。

(第4の実施形態)

p型ZnTe基板表面にIn薄膜を真空蒸着し、その後、熱処理することでpn接合を形成する第4の実施形態に係る方法について説明する。

【0100】

キャリア濃度が $5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ であるp型ZnTe基板に抵抗加熱型真空蒸着装置でInを2,000Å堆積したサンプルを約3mm角に切断した。

【0101】

この切断したサンプルを表4に示す条件でRapid Thermal anneal炉を用いて熱処理した後、Inを蒸着した面と側面をレジストで被覆し、Inを蒸着した面と反対側の面は無電解メッキ法で金電極を形成した。

【0102】

【表4】

熱処理条件とエレクトロルミネッセンス発光の関係

温度 (°C)	時間 (分) と発光の有無					
550	5	×	10	○	60	○
650	1	×	1.5	○	5	○
700	0.167 (10 秒)	×	0.5	○	1	○

○ ; 発光する × ; 発光しない

その後、ZnTe基板と金とのオーミックをとるために200℃で5分間の熱処理を施した。

【0103】

このようにして作製された発光素子のエレクトロルミネッセンス発光は、定電位装置を用いて室温で発光するか否か観察し、その結果は表4の通りであった。

【0104】

即ち、550℃の温度条件の場合、5分間の熱処理では発光せず、10分間と

60分間の熱処理の場合には発光した。

【0105】

また、650℃の温度条件の場合、1分間の熱処理では発光せず、1.5分間と5分間の熱処理の場合には発光した。

【0106】

また、700℃の温度条件の場合、0.167分間（約10秒）の熱処理では発光せず、0.5分間と1分間の熱処理の場合には発光した。

【0107】

なお、発光した色は緑色と赤色であった。

【0108】

また、I-V特性を測定したところ、整流特性を示した。

【0109】

このように、上記第1～第4の実施形態によれば、基板表面に配置した拡散源が、拡散プロセス中に基板表面から拡散源により形成される基板とは異なる導電型を示す準位を補償する欠陥が形成されることを阻止し、または、基板表面の不純物をゲッタリングする効果を有するため、結晶表面の純度を上げることができ、自己補償効果を抑制することにより、従来は困難であったII-VI族化合物半導体の導電型を制御して、安定して発光素子を製造することができる。

【0110】

【発明の効果】

本発明によれば、周期表第12（2B）族元素及び第16（6B）族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、当該基板とは異なる導電型を示す拡散源を基板表面に配置し、当該拡散源に熱処理を施して、熱拡散によりpn接合を形成する方法において、上記基板表面に配置した拡散源は、拡散プロセス中に基板表面から拡散源により形成される基板とは異なる導電型を示す準位を補償する欠陥が形成されることを阻止し、または、基板表面の不純物をゲッタリングする物質で構成されるようにしたので、上記基板表面に配置した拡散源が、拡散プロセス中に基板表面から拡散源により形成される基板とは異なる導電型を示す準位を補償する欠陥が形成されることを阻止し、または、基板表面の不純物をゲッタリング

する効果を有するため、結晶表面の純度を上げることができ、自己補償効果を抑制してII-VI族化合物半導体の導電型の制御性を向上させることができるという優れた効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に係る光電変換機能素子の製造方法の過程の概略を示す参考図である。

【図2】

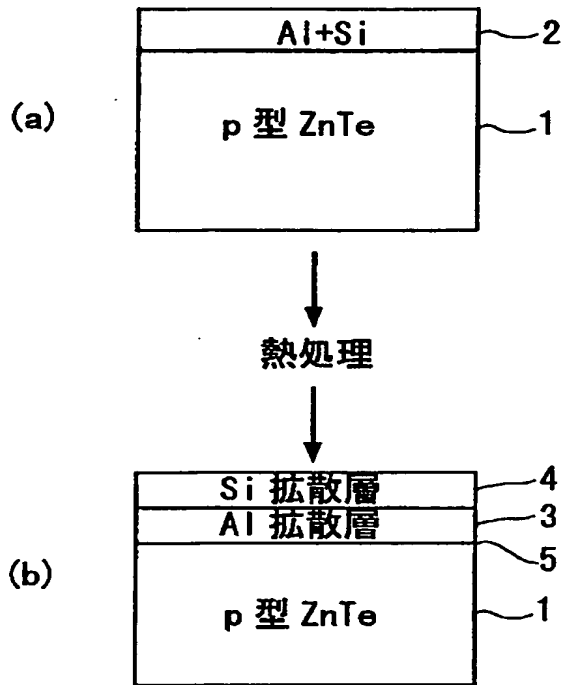
本発明に係る光電変換機能素子の製造方法における熱処理温度と拡散時間との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1 基板（p型ZnTe単結晶基板）
- 2 拡散源（Al，Si）
- 3 Al拡散層
- 4 Si拡散層
- 5 pn接合界面

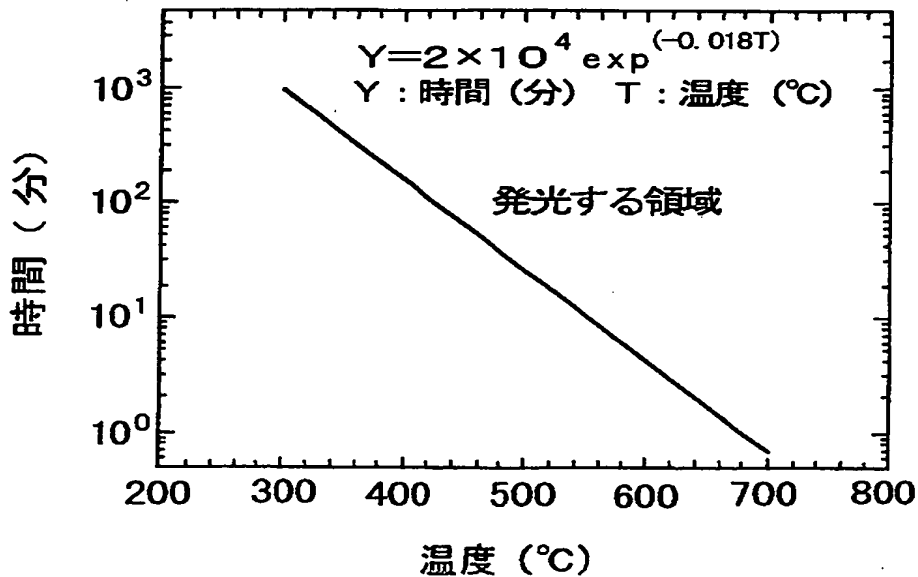
【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】

熱処理温度と拡散時間との関係 (Al, In の場合)



THIS PAGE BLANK (USPTO)

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 周期表第 1 2 (2 B) 族元素及び第 1 6 (6 B) 族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、熱拡散により p n 接合を形成することにより光電変換機能素子を安定して製造できる方法を提供する。

【解決手段】 周期表第 1 2 (2 B) 族元素及び第 1 6 (6 B) 族元素からなる化合物半導体結晶基板 (p 型 Z n T e 単結晶基板 1) を用い、当該基板とは異なる導電型 (n 型) を示す拡散源 (2) を基板表面に配置し、当該拡散源に熱処理を施して、熱拡散により p n 接合 (5) を形成する方法において、上記基板表面に配置した拡散源は、拡散プロセス中に基板表面から拡散源により形成される基板とは異なる導電型を示す準位を補償する欠陥が形成されることを阻止し、または、基板表面の不純物をゲッタリングする物質 (A l , S i) で構成されるようにした。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 〔000231109〕

1. 変更年月日 1993年12月 8日
 [変更理由] 名称変更
 住 所 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号
 氏 名 株式会社ジャパンエナジー

THIS PAGE BLANK (USPTO)